

【物件名】

甲第7号証

NOT AVAILABLE COPY

甲第7号証

④日本国特許庁(JP)

①特許出願公告

②特許公報(B2) 平4-70053

③Int.Cl.

B 01 J 35/04
B 01 D 53/38
B 01 J 21/16

識別記号

301 P
C
A

府内整理番号

8516-4G
9042-4D
8017-4G

④④公告 平成4年(1992)11月9日

発明の数 4 (全18頁)

⑤発明の名称 コージエライトハニカム構造触媒担体及びその製造方法

⑥特願 昭61-183904

⑦公開 昭62-225249

⑧出願 昭61(1986)8月5日

⑨昭62(1987)10月3日

優先権主張 ⑩昭60(1985)12月27日 ⑪日本(JP) ⑫特願 昭60-293692

⑬発明者 浜中俊行 三重県鈴鹿市南若松町428番地の50

⑭発明者 須田節 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地

⑮発明者 桃見誠一 愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ1番110

⑯発明者 渡邊敬一郎 愛知県名古屋市中区栄1丁目22番31号 コーポラティブ仲ノ町ハウス4F

⑰出願人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番58号

⑱代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

審査官 井上雅博

公害防止関連技術

⑲参考文献 特開 昭56-145169 (JP, A)

【添付書類】

18 168

③特許請求の範囲

1 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16%で結晶相の主成分がコージエライトから成るハニカム構造を有し、気孔率が30%以下でハニカム構造の流路方向の40~800°Cの間の熱膨脹係数が $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、流路に垂直な方向の40~800°Cの熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とするコージエライトハニカム構造触媒担体。

2 前記気孔率が25%以下である特許請求の範囲第1項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体。

3 前記ハニカム構造体の流路方向と流路に垂直な方向の40~800°Cの熱膨脹係数差が $0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である特許請求の範囲第1項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体。

4 ハニカム構造の流路方向の圧縮強度が200kg/cm²以上である特許請求の範囲第1項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体。

5 ハニカム構造のリブ厚を437μm以下とする特許請求の範囲第1項記載のコージエライトハニ

カム構造触媒担体。

6 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16%になるように平均粒子径7μm以下のタルクと平均粒子径2μm以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリン及び他のコージエライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350~1440°Cの温度で焼成することを特徴とするコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

7 平均粒子径5μm以下のタルクを用いる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

8 平均粒子径1μm以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

9 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16%になるように平均粒子径7μm以下のタルクと平均粒子径2μm以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリンと平均粒子径2μm以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム及び他の

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特公 平4-70053

3

4

コージエライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350～1440°Cの温度で焼成することを特徴とするコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

10・平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のタルクを用いる特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

11 平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

12 前記コージエライト化原料のうちアルミナの Na_2O が0.12%である特許請求の範囲第8項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

13 前記カオリンのうちの板焼カオリンを球式ボールミルにより粉碎して調整する特許請求の範囲第8項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

14 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 42～58%、 Al_2O_3 30～45%、 MgO 12～16%になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルクと平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリンと平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび／または水酸化アルミニウムと高純度非晶質シリカ及び他のコージエライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350～1440°Cの温度で焼成することを特徴とするコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

15 平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のタルクを用いる特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

16 平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

17 前記コージエライト化原料のうちアルミナの Na_2O が0.12%以下である特許請求の範囲第14項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

18 前記カオリンのうちの板焼カオリンを球式ボールミルにより粉碎して調整する特許請求の範囲第14項記載のコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

19 前記高純度非晶質シリカの添加量が8%以下である特許請求の範囲第14項記載のコージエ

ライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコージエライトハニカム構造触媒担体、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる高強度で低熱膨張性のハニカム構造触媒担体及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

耐熱衝撃性に優れかつ多孔性のコージエライトハニカムセラミックは各種排ガス中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を浄化させる装置に用いるハニカム状触媒担体材料として特に注目されている。各種排ガス浄化装置の中で特に現在広く使用されているようになってきた自動車排ガス浄化装置に用いるセラミックハニカム触媒担体には、いくつかの重要な特性が要求される。要求される特性の一つはいわゆる耐熱衝撃性で、これは排気ガス中の未燃焼炭化水素、一酸化炭素の触媒酸化反応により急速な発熱による温度変化を受け、ハニカム内に生じる温度差により引き起こされる熱応力により亀裂又は破壊に耐える性質である。この耐熱衝撃性は急熱急冷耐久温度差で表され、その耐久温度差はハニカムの特性のうち熱膨張係数に逆比例することが判明しており、熱膨張係数が小さいほどその耐久温度差が大きい。

セラミックハニカム触媒担体に要求される別の性質はハニカム触媒担体と触媒活性物質及び触媒物質との付着性がある。

セラミックハニカム触媒担体に要求される他の重要な性質として、ハニカム触媒の初期活性即ちライトオフ性能がある。

従来、コージエライトセラミックが低熱膨張性を示すことは公知であり、例えば米国特許第3885977号明細書(特開昭50-75611号公報)に開示されているように、25°C～1000°Cの間での熱膨張係数が少なくとも一方で 11×10^{-7} (1/ $^{\circ}\text{C}$)より小さい配向したコージエライトセラミックが知られており、そこではこの配向性を起せる原因としてカオリン等の板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向を記述している。

さらに特開昭53-62822号公報では、タルク等のマグネシア源原料を10～50 μm の規定された粗粒域で用いることにより、コージエライトセラミックが極めて低熱膨張を示すことが開示されてい

REESTAVAN ADLE COPY (3)

5

特公 平4-70053

6

る。

(発明が解決しようとする問題点)

一方、近年ハニカム構造触媒担体への触媒担持技術の大軒な向上により、従来ハニカム構造触媒担体に強く要求されていた多孔性に対する要求が少くなり、逆に触媒担体の容積の縮小即ち触媒性能の向上、ライオフ性能の向上、燃費性能改良およびエンジンの出力向上のための低圧力損失化、ケーシングへのキャニングのコストダウンのための強度向上、さらに触媒活性を高めるためにエンジン近傍に設置する必要性により耐熱衝撃性の向上と強度の向上が強く望まれている。対応する対策として触媒性能向上のためのハニカム構造体のリップの薄壁化、高セル密度化、あるいは低圧損化のための薄壁化、低セル密度化が従来より検討されてきたが、多孔性のコーディエライトセラミックスの薄壁化により強度低下の問題があり、また、押出成形時の口金スリット巾の減少によつて使用原料、特にマグネシア源原料を微粒にしなければならないため大幅な熱膨脹率の上昇を伴う問題があつた。

さらに、コーディエライトセラミックスの緻密化は難しく、特に室温から800°Cまでの熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下を示すような低膨脹を示すコーディエライト素地では、カルシア、アルカリ、カリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるためガラス相が非常に少なく多孔質となる。特に近年自動車排ガス浄化用触媒担体として使用されているコーディエライト質ハニカム構造体は、室温から800°Cまでの熱膨脹係数が $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを必要とするため、不純物の少ないタルク、カオリノ、アルミナ等の原料が使用され、これらの原料产地、原料系、原料粒度等の選定を行つてもそのコーディエライト構成体の気孔率はせいぜい20~45%の範囲のものに過ぎず、特に気孔率30%以下のハニカム構造体では不純物量の増加、原料の微粒化が必要であつて、室温から800°Cまでの熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のものは得られなかつた。

さらに比較的低気孔率のコーディエライト質ハニカム構造体の構造においては、乾燥及び焼成工程での収縮が大きいため龜裂を発生し易く、歩留り良く大きな寸法のハニカム構造体を製造すること

は困難であった。

以上の技術的理由によつて、薄壁でしかも强度特性を満足できる低気孔率レベルを有する極めて低熱膨脹のコーディエライト質ハニカム構造触媒担体が要望されている。

(問題点を解決するための手段)

特開昭53-82822号公報に開示されているようにハニカム構造体の原料に微細タルクを使用して焼成すると、熱膨脹率が著しく大きくなる欠点があるが、本発明者等はこの欠点を有した微細タルク中でも特に微細な平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下のタルクを敢えて使用し、生成する熱膨脹率の増大を同じく極微粒に属する粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のカオリンの併用さらには微細な平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム、又はこれらと高純度非晶質シリカの併用により解消でき、気孔率を30%以下に低減することが可能となり、ハニカム構造リップの薄壁化によつても実用に附える強度レベルを発現することを見出した。さらに本発明者等はタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリンの使用が好ましいことを見出した。

さらに本発明では、ハニカム構造体の耐熱衝撃性に対して寄与率が大であるハニカム構造体流路(貫通孔)に垂直方向(B軸と称する)の熱膨脹率と、コーディエライト結晶の配向関係から最も低熱膨脹特性を有するハニカム構造体流路(貫通孔)方向(A軸と称する)の熱膨脹率との差が、非常に小さくすることが明らかとなつた。従来の粗粒原料を使用するコーディエライト質ハニカム構造体では、ハニカム構造リップ交点付近でタルク、カオリン等の押出成形時に配向する原料の配向性が乱れ、A軸の熱膨脹係数に比較し、B軸の熱膨脹係数が $40 \sim 800^\circ\text{C}$ の熱膨脹係数差で $0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を越える高い値を示していた。本発明の極微粒原料の使用により交点部分のハニカム構造体は熱膨脹への悪影響が小さくなり、耐熱衝撃性向上に極めて重要なハニカム構造体のB軸熱膨脹を大幅に低下できることを見出した。

本発明は主成分の化学組成が重量基準で $\text{SiO}_2 42 \sim 58\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 30 \sim 45\%$ 、 $\text{MgO} 12 \sim 16\%$ で結晶相の主成分がコーディエライトから成るハニカム構造を有し、気孔率が30%以下さらに好まし

NOT AVAILABLE COPY

(4)

特公 平 4-70053

7

くは25%以下でハニカム構造の流路方向の40~800°Cの間の熱膨脹係数が $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、流路に垂直な方向の40~800°Cの熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする高強度低膨脹性のコーチェライトハニカム構造触媒担体である。

本発明はまた、主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16% になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリン及び他のコーチェライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440°Cの温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコーチェライトから成り、気孔率30%以下、ハニカム構造触媒担体のA軸 CTE $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、B軸 CTE $0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下又は気孔率25%以下、A軸 CTE $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、B軸 CTE $0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のコーチェライトハニカム構造触媒担体を得る製造方法である。

さらに本発明は、 SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16% になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリン、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム及び他のコーチェライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440°Cの温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコーチェライトから成り、気孔率25%以下、ハニカム構造体触媒担体のA軸 CTE(熱膨脹係数) $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のコーチェライトハニカム構造触媒担体を得るか、または SiO_2 42~56%、 Al_2O_3 30~45%、 MgO 12~16% になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリン、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム、8%以下の高純度非晶質シリカ及び他のコーチェライト

化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440°Cの温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコーチェライトから成り、気孔率30%以下、ハニカム構造触媒担体のA軸 CTE $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、B軸 CTE $0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下又は気孔率25%以下、A軸 CTE $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、B軸 CTE $0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のコーチェライトハニカム構造触媒担体を得る製造方法である。

本発明のハニカム構造体の化学組成は、従来低膨脹コーチェライトセラミックスの組成として知られているコーチェライト理論組成点 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を中心とした重量基準で SiO_2 42~56%、好ましくは47~53%、 Al_2O_3 30~45%好ましくは32~38%、 MgO 12~16%好ましくは12.5~15%の領域で、種々の製造条件変更により目的とする30%以下の気孔率、40~800°CのA軸 热膨脹係数 $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、同じく $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のB軸熱膨脹を達成することが可能である。

主成分以外の化学成分は熱膨脹特性に悪影響を及ぼす場合が多く、 TiO_2 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 等の不純物は全体として25%以下に抑えることが望ましく、特に CaO 、 K_2O 、 Na_2O アルカリ成分が少ないほど熱膨脹特性に好影響を及ぼす。また P_2O_5 は実質的に含有しない0.1%未満である必要がある。結晶相は実質的にコーチェライト結晶から成ることが好ましく、コーチェライト結晶量として90重量%以上、他の含有結晶としてのムライト、及びスピネル(サファイアを含む)は夫々25重量%以下である。使用する微粒タルクは特にアルカリ成分の少ないものが好ましく、微粉砂に用いる粉碎方法は粒子形状を破壊する底砕等の粉碎方法、例えばボールミル等の使用は好ましくなく、レイモンドミル等の粉碎方法が好適である。粒子径 $7\mu\text{m}$ を越えるタルクはAB軸熱膨脹率差、気孔率が大となる。微粒カオリンも不純物の少ないものが好ましく、結晶形状にバラツキが少なく大きな結晶の混在しないものが好ましい。例えば、ニュージーランドカオリン等結晶形状にバラツキが大きく二次粒子を形成し易いカオリンは好ましくない。

また、カオリン中焼成カオリンの粉碎方法とし

COPY

(5)

特公 平4-70053

9

ては棍式ポールミル粉碎原料を用いると緻密化にきわめて好適である。

粒子径 $2\mu\text{m}$ を超えるカオリンの使用は粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルクとの使用で熱膨脹が増加し、気孔率が大となる。

さらに平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のタルクおよび/または平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリンを使用すると、低熱膨脹を維持したままさらに気孔率を低下させることができる。

なお、タルク、カオリンの粒径は生、仮焼品の調合重量比による平均粒子径より求めた。

本発明はタルク、カオリンの微粒子化に際し、乾燥、焼成等での取締等によるハニカム構造体龟裂発生の抑制に効果的な仮焼タルク、仮焼カオリンの使用をも包含する。タルク、カオリンの仮焼温度を高温化することは気孔率増加と熱膨脹率増加を招くため仮焼物を使用する場合は、仮焼温度はできる限り低い温度の方が好ましい。粒度は生原料と同様の微粒物を使用しなければ本発明の効果を得ることはできない。

気孔率30%以下を達成するために、他のコーチエライト化原料即ちアルミナ、水酸化アルミニウム等のアルミナ源原料、非晶質シリカ、珪砂等のシリカ源原料は従来より使用されているものを使用することができるが、化学組成におけるアルカリ等不純物量の適正化及び製造するハニカム構造体のリブ厚に応じて粗粒物のカット等粒度の適正化を図る必要がある。

また、気孔率25%以下を達成するために微粒のアルミナおよび/または微粒の水酸化アルミニウムを使用する場合は、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子径のものを使用すると本発明の目的とする気孔率の低下に寄与し、またローソーダアルミナ(Na₂O 12%以下)を使用することにより、低熱膨脹化、低気孔率化により一層の効果がある。

さらに低膨脹を達成するために高純度の非晶質シリカの添加も気孔率の低下に寄与するが、8%を超える添加は触媒担体の性質を劣化するため好ましくない。

本発明における製造工程は従来のコーチエライトハニカム構造体製造に用いられている押出成形工程を適用することが可能である。焼成工程では、特に1100~1350°Cの温度領域では20~300

°C/Hr好ましくは30~200°C/Hrの平均昇温速度で昇温し、1350~1440°Cの最高温度0.5~24時間焼成することが望ましい。平均昇温速度20°C/Hr未満では熱膨脹率が大となり、300°C/Hrを超えると焼成物の変形が著しくなる。また、1350°C未満では熱膨脹率が大となり、1440°C以上では焼成物の変形が著しくなる。

(作用)

セル構造と強度特性に因るハニカム構造体A軸方向の圧縮強度は、自動車排ガス淨化用触媒担体として使用の場合、特に自動車運転時の振動、扭体容器の保持圧力等に耐えるためのリブ厚 $152\mu\text{m}$ 1平方センチ当りのセル数62個の四角セル構造($152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ と称する)で少なくとも150~200kg/cm²以上を必要とされるが、本発明ではコーチエライト材質の熱膨脹を高めることなく気孔率を30%以下に低減することができたため、 $152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ でA軸圧縮強度300kg/cm²以上のレベルが可能となつた。

さらに従来強度的に実使用不可能であった $152\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}^2$ や強度、熱膨脹とも実使用不可能であつた $102\mu\text{m}/93\text{個}/\text{cm}^2$ のセル構造でも苛酷な使用条件でも耐えることのできるA軸圧縮強度200kg/cm²以上のレベルを示す、触媒担体の形状設計と設置条件に応じて種々のセル構造を設計することが可能となつた。即ち本発明による強度向上は薄壁化、高セル密度化したハニカム構造体への適用にあたり、従来品と比較して耐熱衝撃、触媒性能等に優れた効果を発揮し、また薄壁化低セル密度化したハニカム構造体への適用により従来品と比較して耐熱衝撃、低圧損等に優れた効果を発揮する。

従来使用されているリブ厚 $300\mu\text{m}$ 1平方センチ当りセル数47個のハニカム構造体に比較して、本発明はリブ厚 $102\mu\text{m}$ 1平方センチ当りセル数93個のハニカム構造体が得られ、高密度セル構造による触媒活性の大幅向上に加えて耐熱衝撃性を大幅に改善し、自動車排ガス用担体としてエンジン近傍のマニホールド等への接着に好適なコーチエライト質ハニカム構造体が実現できた。

また同じく従来の $300\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体に比較して $152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体はA軸圧縮強度の大軒な向上によりハニカム構造体のケーシングへのキャニニングの簡素

DISCLOSURE STATEMENT

(8)

特公 平4-70053

11

化が可能となり、振動の激しいエンジン近傍のマニホールド等への接着に好適なハニカム構造体が実現できた。

更に、 $300\mu\text{m}/47個/cm^2$ のハニカム構造体に比較して同等レベルの熱膨脹、A軸圧縮強度を持つ $152\mu\text{m}/47個/cm^2$ のハニカム構造体が得られ、自動車排ガスの低圧力損失によるエンジンの出力向上、燃費の低減に好適なハニカム構造体が実現できた。

本発明によるこのハニカム構造体B軸方向の熱膨脹挙動は、特に燃焼組体の性能向上のための高セル密度化に有利である。

本発明のハニカム構造体はリブ厚 $203\mu\text{m}$ 以下の従来のハニカム構造体に比較してかなり薄壁のハニカム構造体である利点が得られる。すなわち、薄壁で高セル密度、あるいは薄壁で比較的セル密度の小さいハニカム構造体に好適である。一方リブ厚が大きくセル密度の小さいハニカム構造体へも高強度化により広く適用が可能となつた。

(実施例)

実施例 1

以下、本発明を実施例と比較例につきさらに詳細に説明する。

次の第1表に示す化学分析値及び粒度の原料を用いて、第2表No.1～No.32のバッチをそれぞれ第2表に示す調合割合に従って調合し、原料100重量部に対してメチルセルローズ3.8重量部及び添加水を加え、混練と押出成形可能な坯土とした。ここで使用原料は全て $63\mu\text{m}$ 輪通過のものを使用した。

次いでそれぞれのバッチの坯土を公知の押出成形法により、リブ厚 $102\mu\text{m}$ 、1平方センチ当たりのセル数39個四角セル構造を有する直径83mm高さ100mmの円筒形ハニカム構造体に成形した。それぞれのバッチによるハニカム構造体を乾燥後、第2表に示す焼成条件で焼成し、焼結体の特性としてハニカム構造体A軸とB軸の40～800°Cでの熱膨脹係数(CTE)、気孔率、コージエライト結晶量、ハニカム構造A軸方向の圧縮強度、耐熱衝撃性の評価を実施した。評価結果も第2表に示す。なお、全ての焼結体の化学組成として P_2O_5 は0.1%未満であった。

原料の粒度分布、平均粒子径はX線沈降法によつたもので、本発明ではマイクロメリティックス社のセディグラフで測定した。

第 1 表

	平均粒子径(μm)	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	$\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
タルク(A)	18.0	5.8	61.2	0.9	30.9	—	0.8	0.3
# (a)	10.5	5.7	60.9	1.2	30.8	—	0.9	0.3
# (b)	7.0	5.6	61.3	0.9	30.9	—	0.9	0.3
# (c)	4.6	5.7	60.8	1.3	30.8	—	1.0	0.3
# (d)	3.7	5.7	61.1	1.1	30.8	—	0.9	0.3
# (e)	5.0	5.7	61.6	0.9	30.5	—	0.8	0.3
仮焼タルク ^(f)	4.5	0.1	64.4	1.4	32.6	—	1.0	0.3
カオリン(A)	5.9	13.9	45.6	39.7	—	0.8	0.3	0.2
# (a)	2.0	13.9	45.7	38.8	—	0.9	0.3	0.2
# (b)	1.0	13.9	45.5	38.6	—	1.0	0.4	0.2
# (c)	0.4	13.9	45.5	38.6	—	0.8	0.4	0.2
# (d)	0.2	13.9	45.2	37.9	—	1.4	0.8	0.2
仮焼カオリン(A) ^(g)	1.0	0.1	53.1	45.0	—	0.9	0.4	0.2

(7)

特公 平4-70053

13

14

	平均粒子径(μm)	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+Na ₂ O+K ₂ O
〃 B ^{**3}	2.0	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
〃 C ^{**4}	5.9	0.1	53.2	45.0	—	0.8	0.4	0.2
アルミナ	4.0	0.2	—	99.2	—	—	—	0.3
水酸化アルミニウム	1.2	33.7	—	84.5	—	—	—	0.3
シリカ	9.1	0.3	99.4	0.1	—	—	0.1	—

*1) タルク(B)を1000°C×2hr焼成して調製

*2) カオリン(C)を1000°C×4hr焼成して調製

*3) カオリン(B)を1000°C×4hr焼成して調製

*4) カオリン(A)を1000°C×4hr焼成して調製

＊ 粒度測定はX線沈降法マイクロメリティックス社セディグラフで行った

第 2 表

試験番号	配合割合(rt%)	焼成条件						焼成体の特性						備考		
		平滑度子母比	アルカリ性オクタゴン(平滑度子母比μm)	アルミニウム(平滑度子母比μm)	シリカ(平滑度子母比μm)	アルカリ(カオルシングラム)	アルミニウム(平滑度子母比μm)	シリカ(平滑度子母比μm)	昇温速度	保持温度	人触りの強度係数	気孔率	水2ゴーリエラストマー量(%)	水3A輪の耐圧度(%)	水4A輪の耐圧度(%)	水5燃焼温度(℃)
1	41.0 (18)	- 25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/27 60	1/20 60	4 1420	4 4	0.4 0.9	31.0 31.0	85 85	188 188	750 750	比較例
2	41.0 (10.6)	- 25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/18 60	1/20 60	4 1420	4 4	0.5 0.6	30.2 29.8	85 94	187 201	197 201	本発明
3	41.0 (7.0)	- 25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/10 60	1/17 60	4 1420	4 4	0.5 0.6	29.8 27.6	94 94	201 211	197 211	本発明
4	41.0 (4.5)	- 25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/6.7 60	1/6.7 60	4 1420	4 4	0.6 0.7	27.6 27.6	94 94	201 201	197 201	本発明
5	41.0 (3.7)	- 25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/5.5 60	1/5.5 60	4 1420	4 4	0.7 0.8	26.5 26.5	94 94	201 201	197 201	本発明
6	41.0 (4.5)	- 25.0 (0.2)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/3.0 80	1/3.0 80	8 1415	8 8	0.4 0.5	25.4 25.4	95 95	203 203	197 197	本発明
7	41.0 (3.7)	- 25.0 (0.2)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/3.0 80	1/3.0 80	8 1415	8 8	0.6 0.6	24.9 24.9	95 95	205 205	197 197	本発明
8	41.0 (4.5)	- 25.0 (5.9)	20.5 (5.9)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/0.8 80	1/0.8 80	6 1425	6 6	1.1 1.1	31.7 31.7	91 91	181 181	700 700	比較例
9	41.0 (7.0)	- 25.0 (2.0)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/4.5 60	1/4.5 60	6 1425	6 6	0.8 0.8	1.0 1.0	23.8 23.8	82 82	203 203	本発明
10	41.0 (4.5)	- 25.0 (1.0)	20.5 (1.0)	19.5 (4.0)	- -	- -	1/4.5 60	1/4.5 60	6 1425	6 6	0.7 0.7	27.3 27.3	93 93	243 243	800 800	比較例
11	39.0 (4.5)	- 25.0 (6.9)	15.0 (6.9)	10.5 (4.0)	5.0 (1.2)	1/0.8 (0.1)	5.0 (0.1)	6 1425	6 6	1.2 1.2	31.2 31.2	90 90	180 180	650 650	比較例	

特公 平4-70053

試験番号	調合割合(wt%)		焼成条件		焼結体の特性		備考		
	平均粒 子量	平均 粒子率 (μm)	*1 昇温 昇温 時間 (C) Hr	*2 昇温 時間 (C) Hr	*3 A輪の 吸水 率 (%)	*4 B輪の 吸水 率 (%)			
11	29.0	-	21.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (4.0)	5.0 (8.1)	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
12	30.0 (4.5)	-	21.0 (0.2)	15.0 (1.0)	10.5 (4.0)	5.0 (8.1)	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
13	30.5 (3.7)	10.0 (1.0)	21.7 (1.0)	23.3 (4.0)	14.5 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
14	24.2 (4.5)	15.0 (6.9)	20.8 (6.9)	25.1 (4.0)	14.9 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
15	24.2 (3.7)	15.0 (0.2)	20.8 (1.0)	23.1 (4.0)	14.9 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
16	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
17	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
18	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
19	40.5 (4.5)	-	20.0 (0.4)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
20	40.5 (4.5)	-	20.0 (0.4)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
21	40.7 (18)	-	22.1 (5.9)	16.7 (4.0)	14.5 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
22	-	39.5 (0.2)	22.1 (1.0)	17.9 (4.0)	14.5 (4.0)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明	
23	39.1 (4.5)	-	-	19.1 (4.0)	19.2 (1.2)	22.6 (8.1)	-	シリカ (カオリ ン ナ アルミ ニウム (平 均 粒 子 率 μm) (粒 子 率 μm)	本発明

COPY

(10)
(10)

特公 平4-70053

19

20

試験番号	調合割合(wt%)			焼成条件			焼成物の特性						備考		
	タルク (平滑 粒子 ム)	仮焼 タルク	カオ リ平 滑 粒子 ム)	カオ リ平 滑 粒子 ム)	仮焼 タルク	アル ミナ リ(平 滑 粒子 ム)	水溶化 シリ カ(平 滑 粒子 ム)	*1 昇温 速度 (°C/ hr)	*1 最高 温度 (°C)	*1 保持 时间 (hr)	A物の 熱膨脹 係数 (X10 ⁻⁶ / °C)	B物の 熱膨脹 係数 (X10 ⁻⁶ / °C)	*2 気孔 率 (%)	*3 コージ エトの 量 (mg/g)	*4 A物の 耐熱強 度 (°C)
24	39.3 (4.6)	-	45.4 (5.0)	-	14.3 (4.0)	-	14.3 (4.0)	-	1/0.8 50	1410 6	1.0	1.3 32.9	94	145 700	参考例
25	40.7 (5.0)	-	28.1 (2.0)	18.7 (1.0)	14.5 (4.0)	-	1/3.1 (4.0)	-	1/3.1 (4.0)	1415 6	0.8	1.0 22.8	94	209 700	本発明
26	40.7 (3.7)	-	28.1 (2.0)	16.7 (1.0)	14.5 (4.0)	-	1/2.3 (4.0)	-	1/2.3 (4.0)	1415 6	1.0	1.2 22.7	94	232 700	比較例
27	40.7 (4.5)	-	28.1 (2.0)	18.7 (2.0)	14.5 (4.0)	-	1/2.3 (4.0)	-	1/2.3 (4.0)	1415 6	0.8	1.1 22.4	94	217 700	比較例
28	40.7 (6.0)	-	28.1 (0.2)	18.7 (1.0)	14.5 (4.0)	-	1/10 (4.0)	-	1/10 (4.0)	1410 6	0.5	0.6 27.3	83	241 900	本発明
29	40.7 (5.0)	-	28.1 (1.0)	18.7 (1.0)	14.5 (4.0)	-	1/5.0 (4.0)	-	1/5.0 (4.0)	1410 8	0.7	0.8 27.9	85	240 800	本発明
30	40.7 (5.0)	-	28.1 (0.2)	18.7 (2.0)	14.5 (4.0)	-	1/5.7 (4.0)	-	1/5.7 (4.0)	1410 8	0.8	0.8 27.6	85	243 850	
31	40.7 (7.0)	-	28.1 (0.2)	18.7 (2.0)	14.5 (4.0)	-	1/8.0 (4.0)	-	1/8.0 (4.0)	1425 10	0.5	0.7 28.9	98	223 850	
32	40.7 (7.0)	-	28.1 (2.0)	18.7 (2.0)	14.5 (4.0)	-	1/3.5 (4.0)	-	1/3.5 (4.0)	1425 10	0.6	0.7 24.6	98	219 850	

*1 1100~1550°C平均昇温速度

*2 水銀注入法、全軽孔率指標算定(コージエライト真比重2.82とした)

*3 煙灰分析 ZnO内部標準による定量値

*4 25.4mmφ×25.4mmの試料を1.5mm/minクロスヘッド速度で測定

*5 電気炉への投入、30分保持、室温への取出での耐久温度

EST MATERIALE COPY

(11)
(11)

特公 平4-70053

21

22

第2表中試験No.1および2はタルクの粒径が7μmよりも大きいため、気孔率が30%を超えており、試験No.8、11、14および24はカオリンの平均粒子径が2μmより大きくかつタルクの粒径の1/3より大きいため、A軸の熱膨脹係数が0.8×10⁻⁶/℃より大きく、B軸の熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃より大きく、かつ気孔率が30%を超えている。また、試験No.21はタルクの粒径が7μmより大きくカオリンの平均粒子径が2μmより大きいため気孔率が30%を超えており、試験No.23はカオリンを使用していないためA軸の熱膨脹係数が0.8×10⁻⁶/℃より大きくB軸の熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃より大きくかつ気孔率が30%を超えて*

*いる。また、試験No.26および27はカオリンの平均粒子径がタルクの粒径の1/3より大きいため、A軸の熱膨脹係数が0.8×10⁻⁶/℃を超えるB軸の熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃を超えている。

5 実施例 2

第2表No.6及びNo.21のパッチを、実施例1と同様の方法によりセル構造の異った口金により押出成形し、焼成して、第3表に示すセル構造を有する直徑93mm高さ100mmの円筒形ハニカム構造体No.41～No.47を製造した。それぞれのハニカム構造体のA軸及びB軸の40～800℃の熱膨脹係数と、A軸圧縮強度を評価した。評価結果も第3表に示す。

第 3 表

No.	実施例(第2表No.6)					比較例(第2表No.21)	
	41	42	43	44	45	46	47
セル形状	正方形					正方形	
リブ厚 (μm)	203	152	127	102	102	152	102
セル密度 (セル/cm ²)	47	62	78	93	100	62	93
A軸CTE (×10 ⁻⁶ /℃, 40～800℃)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6
B軸CTE (×10 ⁻⁶ /℃, 40～800℃)	0.8	0.5	0.5	0.5	0.6	0.9	0.9
A軸圧縮強度 (kg/cm ²)	371	358	318	263	287	231	127

第2表と第3表から明らかな通り、本発明のコージエライトハニカム構造体は、触媒担体として極めて優れた低膨脹性、強度特性を示した。

実施例 3

以下の第4表に示す特性の原料を用いて第5表No.51～87のパッチをそれぞれ第5表に示す調合割合に従つて調合し、原料100重量部に対してメチルセルローズ3.8重量部及び添加水を加え混練し、押出成形可能な抔土とした。ここで使用の原料は全て93μm網通過のものを使用した。次いでそれぞれのパッチの抔土を公知の押出成形法によりリブ厚さ102μm、1平方センチ当りのセル数93個の四角構造セルを有する直徑93mm高さ100mmの円

筒形ハニカム構造体に成形した。それぞれのパッチによるハニカム構造体を乾燥後第5表に示す焼成条件で焼成し、焼結体の特性としてハニカム構造体のA軸とB軸の40～800℃での熱膨脹係数(CTE)、気孔率、コージエライト結晶量、ハニカム構造A軸方向の圧縮強度、耐熱衝撃性の評価を実施した。評価結果も第5表に示す。尚すべての焼結体の化学組成としてP₂O₅は0.1%未満であった。

原料の粒度分布、平均粒子径はX線沈降法によるデータで本発明ではマイクロメリティツクス社のセディグラフで測定した。

NOT AVAILABLE COPY

(12)

特公 平4-70053

23

24

第 4 表

	平均粒子径 (μm)	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	$\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
タルク(C)	7.0	5.6	61.3	0.9	30.9	—	0.9	0.3
タルク(P)	5.0	5.7	61.6	0.9	30.5	—	0.8	0.3
タルク(D)	4.5	5.7	60.8	1.3	30.8	—	1.0	0.3
タルク(E)	3.7	5.7	61.1	1.1	30.8	—	0.9	0.3
カオリン(C)	1.0	13.9	45.5	38.6	—	1.0	0.4	0.2
カオリン(D)	0.4	13.9	45.5	38.6	—	0.8	0.4	0.2
カオリン(E)	0.2	13.9	45.2	37.9	—	1.4	0.8	0.2
飯碗カオリン(D)	2.0	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
飯碗カオリン(A)	1.0	0.1	53.1	45.0	—	0.9	0.4	0.2
飯碗カオリン(E)	0.8	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
アルミナ(B) ^{※1}	2.0	0.3	—	99.4	—	—	—	0.33 Na ₂ O
ICP ^{※2}	1.7	0.2	—	99.8	—	—	—	0.12 Na ₂ O
DCP ^{※3}	1.0	0.2	—	99.7	—	—	—	0.06 Na ₂ O
水酸化アルミニウム(A)	3.6	34.0	—	65.0	—	—	—	0.2
(B)	2.0	33.8	—	64.9	—	—	—	0.3
(C)	1.7	33.9	—	64.7	—	—	—	0.2
(D)	1.2	33.7	—	64.5	—	—	—	0.3
シリカ(A) ^{※4}	9.1	0.3	99.4	0.1	—	—	—	—
(B) ^{※5}	9.8	0.2	99.7	0.1	—	—	—	—

※1 第1表のカオリン(D)を1000°C × 4hr 焼成後、湿式ボールミル粉碎して調査

※2 高ソーダアルミナ(Na₂O量0.33%)※3 ロー-ソーダアルミナ(Na₂O量0.12%以下)

※4 非晶質溶融シリカ

※5 結晶質シリカ(石英)

(513) 特公 平4-70053

26

第 5 表

試験番号	調合割合(wt%)			焼成条件			焼成体の特性			参考						
	タルク (平均 粒子径 μm)	カオリ ン (平均 粒子径 μm)	硫酸カ リ (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ (平均 粒子径 μm)	シリカ (カオリ ン/クル ム)	平均粒 子径 (μm)	昇温 速度 (°C/ hr)	持温 温度 (°C)	冷却 速度 (×10 ⁻³ °C)	孔隙 率 (%)	エトの量 (wt%)	コージ エトの量 (kg/dm ³)	耐熱 度 (°C)	本発明	
51	41.7 (1.0)	22.1 (2.0)	16.7 (2.0)	14.5 (2.0)	—	—	1/5.1	60	1420	10	0.8	0.7	25.0	93	317	850
52	40.7 (5.0)	22.1 (1.0)	16.7 (2.0)	14.5 (2.0)	—	—	1/3.6	60	1420	10	0.7	0.8	24.7	93	330	800
53	40.7 (3.7)	22.1 (0.2)	16.7 (1.0)	14.5 (2.0)	—	—	1/7.4	60	1420	10	0.8	0.8	23.0	95	309	850
54	40.7 (3.7)	22.1 (0.2)	16.7 (0.8)	14.5 (2.0)	—	—	1/8.7	60	1420	10	0.8	0.9	19.8	92	445	800
55	40.7 (5.0)	22.1 (1.0)	16.7 (1.0)	14.5 (1.7) _{II}	—	—	1/6.0	60	1420	10	0.7	0.8	22.7	91	336	800
56	40.7 (3.7)	22.1 (0.4)	16.7 (1.0)	14.5 (1.7) _{II}	—	—	1/5.8	60	1420	10	0.7	0.9	20.3	92	441	800
57	40.7 (3.7)	22.1 (0.2)	16.7 (0.8)	14.5 (1.7) _{II}	—	—	1/8.7	60	1420	10	0.8	0.8	18.8	94	495	850
58	40.7 (5.0)	22.1 (1.0)	16.7 (1.0)	14.5 (1.0) _{II}	—	—	1/6.0	60	1420	10	0.8	1.0	22.0	93	403	750
59	40.7 (3.7)	22.1 (0.2)	16.7 (1.0)	14.5 (1.0) _{II}	—	—	1/7.4	60	1420	10	0.6	0.8	20.3	94	432	800
60	40.7 (3.7)	22.1 (0.2)	16.7 (0.8)	14.5 (1.0) _{II}	—	—	1/8.7	60	1420	10	0.7	0.7	18.0	92	523	850
61	41.0 (3.7)	25.0 (1.2)	20.5 (0.8)	13.5 (1.7) _{II}	—	—	1/7.9	60	1420	12	0.7	0.7	20.9	83	490	850
62	41.0 (3.7)	25.0 (0.2)	20.5 (0.8)	13.5 (1.0) _{II}	—	—	1/7.9	60	1420	12	0.6	0.8	19.3	94	474	900

(14)

特公 平 4-70053

28

試験番号	配合割合(wt%)				焼成条件				焼成物の特性						
	タルク カオリ ン (平均 粒子径 μm)	仮焼 オリン (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	シリカ (カオリ ン/シラ ク)	平焼 アルミ ニウム (粒子径 μm)	水焼 アルミ ニウム (粒子径 μm)	平焼 シリカ (粒子径 μm)	B熟成 時間 (hr)	A熟成 時間 (hr) (×10 ⁻⁴)	A熟成 温度 (°C)	B熟成 時間 (hr) (×10 ⁻⁴)	B熟成 温度 (°C)	ゴージ エラスト マートの 強度 (N/d)	ゴージ エラスト マートの 強度 (N/d) (°C)	備考
63 (5.0)	38.1 (1.0)	16.0 (1.0)	8.0 (2.0)	6.8 (3.0)	-	1/6.0	80	1420	8	0.8	1.0	24.7	95	272	750 比較例
64 (5.0)	39.1 (1.0)	16.0 (1.0)	8.0 (2.0)	6.8 (2.0)	-	1/6.0	80	1420	8	0.7	0.8	23.0	80	365	800 本発明
65 (3.7)	39.1 (0.4)	22.1 (0.8)	16.0 (1.0)	8.0 (1.7)	-	1/8.8	80	1420	8	0.6	0.7	20.8	84	425	800
66 (3.7)	37.2 (1.0)	25.0 (1.0)	18.4 -	18.4 (3.0)	-	1/3.7	80	1420	8	0.7	0.9	27.4	85	230	750 比較例
67 (6.0)	37.2 (0.4)	25.0 (1.0)	18.4 -	18.4 (2.0)	-	1/7.6	80	1420	6	0.6	0.8	22.9	88	400	850 本発明
71 (5.0)	38.0 (1.0)	21.0 (1.0)	10.5 (2.0)	10.5 (1.6)	5.0 (9.1)	1/5.0	80	1420	12	0.8	1.0	24.9	83	235	750 比較例
72 (4.5)	38.0 (0.4)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0*2 (3.8)	1/6.8	80	1420	12	0.6	0.8	22.9	82	230	850 本発明
73 (7.0)	39.0 (0.4)	20.0 (2.0)	15.0 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (8.1)	1/6.4	80	1420	12	0.3	0.8	30.0	90	200	800
74 (5.0)	39.0 (1.0)	20.0 (2.0)	15.0 (2.0)	10.5 (1.7)	5.0 (9.1)	1/3.5	80	1420	12	0.3	0.5	27.8	82	240	850
75 (4.5)	38.0 (0.4)	20.0 (1.0)	16.0 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/6.8	80	1420	12	0.4	0.7	25.0	91	333	900
76 (3.7)	39.0 (0.2)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/6.8	80	1420	12	0.4	0.7	24.6	91	321	900

(1515)

特公 平4-70053

28

30

試験番号	調合割合(wt%)			平滑性			焼結条件			焼結体の特性						備考		
	タルク (平均 粒子径 μm)	カオリ ン (平均 粒子径 μm)	錫鉛カ ラント (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ (平均 粒子径 μm)	シリカ (カオリ ン/タル ク) (平均 粒子径 μm)	昇温 速度 (°C/ hr)	昇温 温度 (°C)	保持 時間 (hr)	保持 温度 (°C)	冷却 速度 (×10 ⁻³ °C)	冷却 温度 (°C)	気孔 率 (%)	コージ エトの相 品質 (wt%)	A輪の相 品質 (wt%)	耐熱 強度 (N/mm ²) (°C)	本角明	
77	39.1 (4.1)	20.0 (0.2)	15.0 (2.0)	10.5 (1.2)	5.0 (0.8)	1/8.1 (0.1)	60	1420	12	0.5	0.7	24.3	91	333	800			
78	39.1 (5.0)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (1.7)	5.0 (0.8)	1/3.5 (0.1)	60	1420	12	0.3	0.6	27.0	91	245	950			
79	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (1.7)	5.0 (2.0)	1/6.8 (0.1)	60	1420	12	0.4	0.7	24.7	80	325	900			
80	39.0 (3.7)	20.0 (0.2)	15.0 (0.8)	10.5 (1.7)	5.0 (0.8)	1/6.1 (0.1)	60	1420	12	0.6	0.7	23.0	94	332	850			
81	39.0 (6.0)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (1.0)	5.0 (1.0)	1/3.5 (0.1)	60	1420	10	0.4	0.6	25.9	91	230	900			
82	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (0.8)	5.0 (1.0)	1/6.8 (0.1)	60	1420	10	0.5	0.8	24.3	92	333	850			
83	39.0 (8.7)	20.0 (0.2)	15.0 (0.8)	10.5 (1.0)	5.0 (1.2)	1/8.1 (0.1)	60	1420	10	0.6	0.8	22.7	91	401	800			
84	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.2)	10.5 (1.7)	5.0 (0.8)	1/4.5 (0.1)	70	1420	8	0.3	0.8	32.4	92	167	950	比較例		
85	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	17.0 (2.0)	11.5 (1.7)	10.5 (1.7)	14.0 (0.7)	8.0 (0.1)	14.3 (0.1)	70	1420	8	0.3	0.6	29.0	92	238	950	
86	39.0 (4.5)	20.0 (2.0)	19.0 (2.0)	10.5 (1.7)	8.5 (1.7)	3.0 (0.1)	1/3.8 (0.1)	70	1420	8	0.5	0.7	25.7	90	277	850		
87	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	22.5 (2.0)	10.5 (1.7)	8.0 (1.7)	1.0 (0.1)	1/4.0 (0.1)	70	1420	8	0.5	0.7	25.1	91	238	850		

#1 ローンダルミニマ用

#2 組成シリカ使用

(186)

特公 平 4-70053

37

第5表中、微粒のタルク、カオリンに平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウムを添加した試験品51～62、64、65、67、さらに高純度赤玉質シリカを8%以下添加した試験品71、78～87は平均粒子径 $4\mu\text{m}$ の比較的粗粒のアルミナを添加した実施例1に比較して、より低い気孔率を達成できることがわかった。

なお、試験品83、88および71は添加した水酸化アルミニウムの粒径が $3.8\mu\text{m}$ であり $2.0\mu\text{m}$ よりも大きいため、また試験品72は添加したシリカとして結晶質シリカを使用したためそれぞれ気孔率が他の試験例に比較して増加しているが、実施例1で示した気孔率とは同等でありこれらの資料も本*

*発明の範囲内である。

実施例 4

第5表No.60(気孔率18.0%)、No.58(気孔率20.3%)、No.53(気孔率23.0%)、No.51(気孔率25.0%)、No.78(気孔率27.0%)、No.73(気孔率30.0%)バッチを実施例3と同様の方法によりセル構造の異った口金により押出成形し、焼成して第6表に示すセル構造を有する直径93mm、高さ100mmの円筒形ハニカム構造体を製造し、それぞれのハニカム構造体のA軸圧縮強度を測定した。この測定よりA軸圧縮強度が $200\pm 10(\text{kg/cm}^2)$ の点をプロットし、気孔率・リブ厚・セル数の関係を第4図に示した。

第 6 表

リブ数(μm) \ セル数(/cm 2)	140	108	93	82	47	31	16	8	3
76	○	○	○	○	—	—	—	—	—
102	○	○	○	○	○	—	—	—	—
127	—	○	○	○	○	○	—	—	—
152	—	—	○	○	○	○	—	—	—
178	—	—	○	○	○	○	○	—	—
203	—	—	○	○	○	○	○	—	—
254	—	—	—	○	○	○	○	○	—
305	—	—	—	—	○	○	○	○	—
381	—	—	—	—	—	○	○	○	C
437	—	—	—	—	—	○	○	○	○

第6表および第4図から、ハニカム構造体のA軸圧縮強度を 200kg/cm^2 としたときのリブ厚を本発明範囲内の気孔率から求めると、セル密度が2～140セル/cm 2 の範囲でリブ厚が $437\mu\text{m}$ 以下の規定ができることがわかった。

(発明の効果)

かくて本発明によれば気孔率30%以下の高強度で低導熱性の構造で高セル密度のハニカム構造体及び薄壁で低セル密度のハニカム構造体が得られる。これは燃焼炉用ハニカム構造体としてより広範に利用可能で、特に自動車排ガス浄化装置用

体として極めて有用である。従つて本発明は産業上極めて有用である。

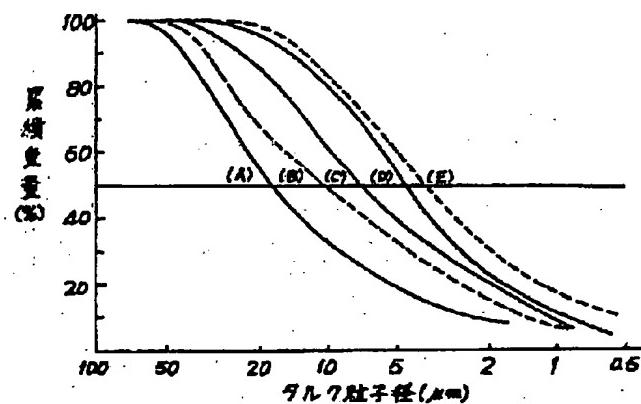
四面の簡単な説明

第1図は第1表および第4表のタルク(A)～(E)の粒度分布曲線を示す図、第2図は第1表および第4表のカオリン(A)～(E)の粒度分布曲線を示す図、第3図は本発明ハニカム構造体の一例を示す斜視図、第4図は本発明ハニカム構造体における気孔率リブ厚およびセル数の関係を示すグラフである。

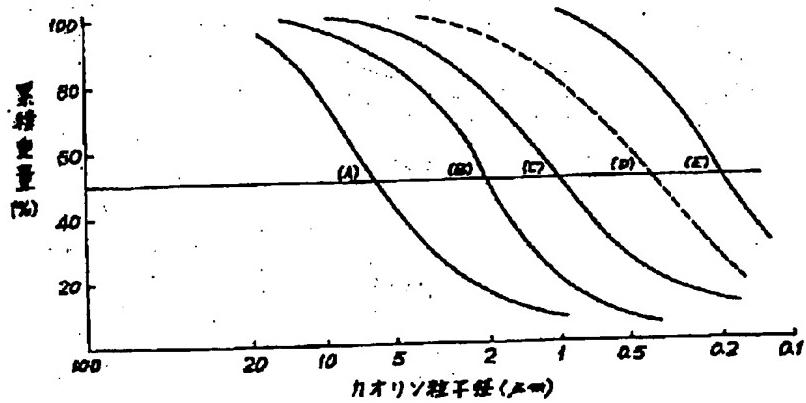
(17)

特公 平4-70053

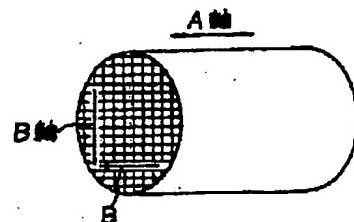
第1図



第2図



第3図



(18)

特公 平4-70053

第4図

